

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2005年10月20日 (20.10.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/099020 A1(51)国際特許分類<sup>7</sup>:

H01M 10/12, 2/16, 4/74

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2005/006869

(72)発明者; および

(22)国際出願日:

2005年4月7日 (07.04.2005)

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 杉江一宏 (SUGIE, Kazuhiro). 下田一彦 (SHIMODA, Kazuhiko). 室地省三 (MUROUCHI, Shozo). 吉村恒典 (YOSHIMURA, Tsunenori). 岩崎真一 (IWASAKI, Shinichi). 堀江章二 (HORIE, Shoji). 堀松道男 (KUREMATSU, Michio). 米村浩一 (YONEMURA, Koichi).

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

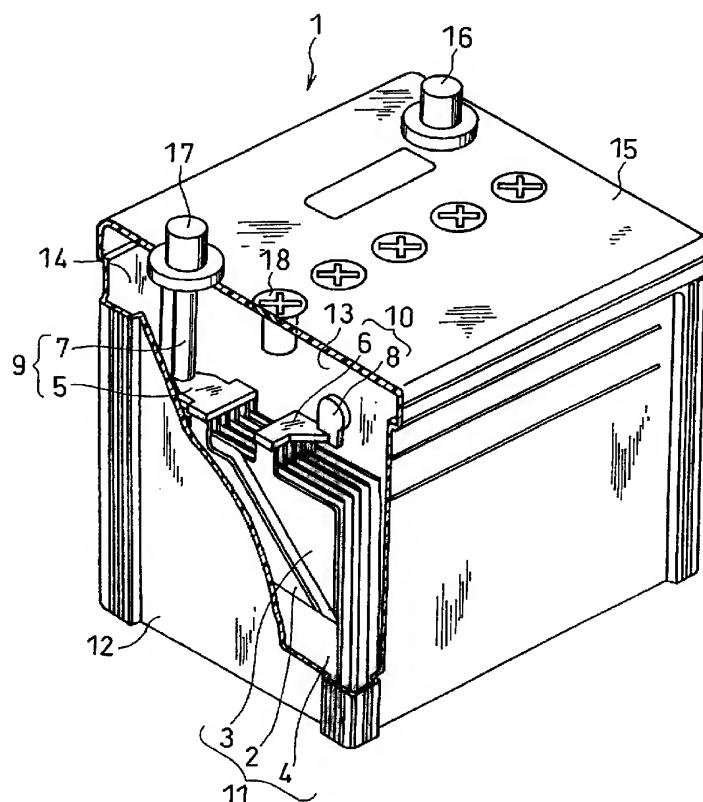
特願2004-113827	2004年4月8日 (08.04.2004)	JP
特願2004-142041	2004年5月12日 (12.05.2004)	JP
特願2004-350913	2004年12月3日 (03.12.2004)	JP
特願2004-350914	2004年12月3日 (03.12.2004)	JP

(74)代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

/続葉有/

(54) Title: LEAD STORAGE BATTERY

(54)発明の名称: 鉛蓄電池



**(57) Abstract:** A lead storage battery comprising a pole plate group consisting of a plurality of positive and negative pole plates having active material layers held on lattices having lugs and a plurality of separators for separating the above positive and negative pole plates, and positive and negative pole connecting members consisting of pole shelves having the lugs of respective pole plates connected together and pole pillars or pole connectors provided on the shelves. A lead storage battery has been used for starting a vehicle engine or the like and the mounting of an idle stop system or the like for stopping an engine when a vehicle is at a short halt has been studied in view of environmental protection; because a lead storage battery is not charged during an idle stop, charging and discharging are repeated frequently in a low-charged region, posing such a problem that the lug of a negative pole lattice is corroded. The problem is resolved by a lead storage battery having positive and negative pole plates and positive and negative pole connecting members consisting of a Pb alloy containing Ca or Sn, negative pole lattices excluding lugs further containing Sb, separators containing silica, etc.

WO 2005/099020 A1

/続葉有/



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、耳を有する格子に活物質層が保持された複数の正負極板、前記正負極板を隔離する複数のセパレータからなる極板群と、各極板の耳が接続された極棚とその棚に設けられた極柱または極接続体からなる正負極接続部材とを具備する、鉛蓄電池に関する。

鉛蓄電池は、従来から、車両のエンジン始動用などに用いられており、近年、環境保全の観点から、車両の一時停車中にエンジンを停止するアイドルストップシステム等の搭載が検討されているところ、アイドルストップ時には鉛蓄電池は充電されないため、充電状態の低い領域で頻繁に充電と放電が繰り返されることとなるが、負極格子の耳が腐食してしまう等の問題があった。

本発明は、上記鉛蓄電池を、正負極板と正負極接続部材はCa又はSnを含むPb合金からなり、耳を除く負極格子はさらにSbを含み、セパレータはシリカを含むものとすること等によって、上記問題の解決を図ったものである。

## 明 細 書

## 鉛蓄電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、鉛蓄電池に関し、さらに詳しくは、アイドルストップシステムを搭載した車両に用いられる鉛蓄電池の寿命特性の改善に関する。

## 背景技術

[0002] 従来から、鉛蓄電池は、車両のエンジン始動用やバックアップ電源用などに用いられている。その中でもエンジン始動用の鉛蓄電池は、エンジン始動用セルモータとともに車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給する役割を有する。エンジン始動後、鉛蓄電池はオルタネータによって充電される。そして、鉛蓄電池のSOC(充電状態)が90～100%に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。

[0003] 近年、環境保全の観点から車両の燃費向上に対する要求が高まっている。これに對しては、例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップシステムを搭載した車両や、車両の減速時に車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄える回生ブレーキシステムを搭載した車両などが検討されている。

[0004] アイドルストップシステムを搭載した車両では、アイドルストップ時には鉛蓄電池は充電されない。このような状態において、鉛蓄電池は、搭載機器へ電力を供給する場合がある。このため、従来のエンジン始動用鉛蓄電池と比較して、必然的に鉛蓄電池のSOCは低くなる。回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生(減速)時に鉛蓄電池によって電気エネルギーが蓄えられるため、鉛蓄電池のSOCを50～90%程度に低めに制御しておく必要がある。

[0005] いずれのシステムにおいても、従来よりもSOCが低い領域で頻繁に充電と放電が繰り返される。さらに、車両部品の電動化に伴う暗電流の増加により、長期間の停車中に鉛蓄電池の放電が進行し、過放電する可能性がある。

従って、これらのシステムを搭載した車両に用いられる鉛蓄電池に対しては、SOC

が低い領域において頻繁に充放電を繰り返す使用モードでの寿命特性を向上させる必要がある。

[0006] このような使用モードでの鉛蓄電池の劣化要因は、主に鉛蓄電池の充電受入性の低下による充電不足が挙げられる。車両における充電システムは、定電圧制御を基本としているため、負極板の充電受入性が低下すると、充電初期に負極電位が低下して、設定電圧値まで電圧がすぐに上昇し、電流が早めに減少する。そのため、鉛蓄電池の充電電気量を十分確保することができなくなり、充電不足となる。

[0007] このような劣化を抑制する方法としては、例えば、Pb—Ca—Sn合金の正極格子表面にSnおよびSbを含有する鉛合金層を形成することが提案されている(特許文献1)。これにより、正極活性物質の劣化および正極活性物質と正極格子との界面における不働態層の形成が抑制される。

[0008] また、正極格子の表面に存在するSbは、その一部が電解液に溶出し、負極板上に析出する。負極活性物質上に析出したSbにより負極板の充電電位が上昇して、充電電圧が低下するため、鉛蓄電池の充電受入性が向上する。その結果、充放電サイクル中の充電不足による鉛蓄電池の劣化が抑制される。

この方法は、SOCが90%を超える状態で用いられる始動用鉛蓄電池において非常に有効であり、寿命特性は飛躍的に改善される。

[0009] しかし、鉛蓄電池を、上記のアイドルストップシステムや回生ブレーキシステムを搭載した車両に用いる場合は、すなわち、SOCが低い領域で充放電を繰り返す使用モードにおいては、充電受入性を確保することはできるが、負極格子の耳で腐食が進行しやすいという問題があった。負極格子の耳の腐食が進行すると、その耳の厚さが減少することにより負極板の集電効率が低下し、寿命が低下する。

[0010] 負極格子の耳の厚さの減少は、集電効率の低下だけでなく耳の強度の低下を引き起こす。特に車両に搭載される電池は、車両の走行中、絶えず振動・衝撃が電池に加わるため、負極格子の耳が変形することによって負極板の位置ずれが生じ、負極板が正極板と接触して内部短絡を引き起こす場合がある。

[0011] 従来、負極格子の耳の腐食に関しては、負極棚と負極格子の耳が電解液から露出し、大気中の酸素に曝露されることによって、その棚と耳との溶接部が腐食し、断線

することが知られていた。しかし、負極棚および負極格子の耳が電解液に浸漬した状態であっても、正極格子中に含まれるSb、および正極棚と、正極柱または正極接続体とからなる正極接続部材中に含まれるSbが電解液中に溶出し、負極格子の耳の表面に微量のSbが析出することにより、負極格子の耳が腐食しやすくなる。

[0012] 特許文献2では、正極格子、正極接続部材、負極格子の耳、および負極接続部材を、Sbを含まないPbまたはPb合金で構成し、負極格子の耳を除く部分または負極活物質層のいずれか一方に、減液量が増大しない程度の微量のSbを含む鉛蓄電池が提案されている。このような構成により、正極板中に存在するSbの電解液中への溶出と負極格子の耳におけるSbの析出を抑制し、電池の充電受入性と深放電寿命をある程度まで改善することが示されている。

[0013] しかし、上記の鉛蓄電池においても、SOCが低い領域で頻繁に充放電を繰り返す使用モードにおいては、耳を除く負極格子中のSbが電解液中に溶出し、このSbが負極格子の耳に析出することにより、負極格子の耳が腐食してしまうという問題があつた。

特許文献1:特開平3-37962号公報

特許文献2:特開2003-346888号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0014] そこで、本発明は、充電受入性を改善し、かつ負極格子の耳の腐食を抑制することにより、SOCが低い領域で充放電を頻繁に繰り返す使用モードにおいて高い信頼性を有する長寿命の鉛蓄電池を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、耳を有する負極格子に負極活物質層が保持された複数の負極板、耳を有する正極格子に正極活物質層が保持された複数の正極板、および前記正極板と負極板とを隔離する複数のセパレータからなる極板群と、  
前記極板群の各正極板の耳が接続された正極棚、および前記正極棚に設けられた正極柱または正極接続体からなる正極接続部材と、  
前記極板群の各負極板の耳が接続された負極棚、および前記負極棚に設けられ

た負極柱または負極接続体からなる負極接続部材とを具備する鉛蓄電池に関する。そして、前記正極格子、前記負極格子、前記正極接続部材、および前記負極接続部材はCaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなり、前記負極格子は前記耳を除く部分においてさらにSbを含み、前記セパレータはシリカを含むことを特徴とする。

[0016] 前記セパレータの第1の好ましい態様は、前記セパレータは微多孔性の合成樹脂シートおよび前記合成樹脂シート中に分散したシリカ粒子からなり、前記セパレータはシリカ粒子を40～85質量%含む。

前記セパレータの第2の好ましい態様は、前記セパレータは纖維マット、および前記纖維マットに担持されたシリカ粒子からなり、前記セパレータはシリカ粒子を10～40質量%含む。

[0017] 前記負極板において、前記負極格子は前記Sbを負極活物質100重量部あたり0.0002～0.006質量部含むのが好ましい。

前記負極格子は、前記CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなる母材層、および前記母材層上の少なくとも一部に形成された前記Sbを含む鉛合金層からなるのが好ましい。

前記Sbを含む鉛合金層は、前記負極板の下部の領域において形成されているのが好ましい。

[0018] 前記正極格子は、前記CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなる母材層、および前記母材層上の少なくとも一部に形成されたSnを含む鉛合金層からなるのが好ましい。

前記セパレータが袋状であり、前記負極板を収納しているのが好ましい。

## 発明の効果

[0019] 本発明によれば、充電受入性が改善され、かつ負極格子の耳の腐食が抑制されるため、SOCが比較的低い領域で頻繁に充放電を繰り返す使用モードにおいて高い信頼性を有する長寿命の鉛蓄電池が得られる。また、上記の使用モードにおいては電池が過放電状態となる場合があるが、過放電時においても負極格子の耳の腐食を抑制することができる。

## 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の実施例における鉛蓄電池の一部を切り欠いた斜視図である。

[図2]同鉛蓄電池における負極板の正面図である。

[図3]同鉛蓄電池における正極板の正面図である。

[図4]母材シートをエキスパンド加工する工程を示す図である。

[図5]格子体を作るための複合シートを得る工程を示す図である。

[図6]表面の一部に鉛合金層を有する負極格子体を用いた負極板の一部を示す縦断面図である。

## 発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明は、アイドルストップシステムまたは回生ブレーキシステムを搭載した車両用の鉛蓄電池に関し、正極格子、正極接続部材、負極格子の耳、および負極接続部材に、負極格子の耳の腐食を進行させるSbを実質上含まないPb合金を用いる。そして、負極格子の耳を除く部分、すなわちエキスパンド網目および枠骨にSbを添加し、セパレータ中にシリカを含有させる。これにより、SOCが低い領域で頻繁に充放電を繰り返す上記システムの使用モードに対する電池寿命を大幅に延ばすことができる。

[0022] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明の鉛蓄電池の一部を切り欠いた斜視図である。

鉛蓄電池1の電槽12は隔壁13により複数のセル室14に仕切られており、各セル室14には極板群11が1つずつ収納されている。極板群11は、複数枚の正極板3および負極板2をセパレータ4を介して積層することにより構成されている。正極板3は正極接続部材10に接続され、負極板2は負極接続部材9に接続されている。

[0023] 極板群11における正極板3の正極格子の耳32は正極棚6に接続され、負極板2の負極格子の耳22は負極棚5に接続されている。1つのセル室14内の極板群11の正極棚6に連設された正極接続体8は、隔壁13に設けられた透孔を介して隣接するセル室14内の極板群11の負極棚に連設された負極接続体と接続されている。これにより、極板群11は隣接するセル室14内の極板群11と直列に接続されている。電槽12の一方の端部の正極棚には正極柱が形成され、他方の端部の負極棚5には負極柱7が形成されている。

[0024] すなわち、正極接続部材10は、正極格子の耳32が接続された正極棚6、および正極棚6に設けられた正極柱または正極接続体8からなり、負極接続部材9は、負極格子の耳22が接続された負極棚5、および負極棚5に設けられた負極柱7または負極接続体からなる。

電槽12の開口部には、正極端子16および負極端子17が設けられた蓋15が装着されている。正極柱および負極柱は、それぞれ正極端子16および負極端子17に接続されている。蓋15に設けられた注液口には、電池内部で発生したガスを電池外に排出するための排気口を有する排気栓18が装着されている。

[0025] ここで、負極板2の正面図を図2に示す。

負極板2は、耳22を有する負極格子21、および負極格子21に保持された負極活物質層24で構成される。負極活物質層24は主に負極活物質(Pb)からなり、負極活物質層24中には負極活物質以外に、例えば、リグニンや硫酸バリウム等の防縮剤、カーボン等の導電剤、または結着剤が少量含まれていてもよい。負極格子21は、負極活物質層24が保持されたエキスパンド網目25、エキスパンド網目25の上端部に設けられた枠骨23、および枠骨23に連接された耳22からなるエキスパンド格子である。

[0026] 負極格子21および負極接続部材9は、基本的には、CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなる。Pb合金としては、耐食性および機械的強度の観点から、0.05～3.0質量%のSnを含むPb—Sn合金、0.01～0.10質量%のCaを含むPb—Ca合金、またはCaおよびSnを含むPb—Ca—Sn合金を用いることができる。

CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金は、実質上Sbを含まない。ただし、Pb合金中に0.0001質量%未満の微量のSbを不純物として含んでいてもよい。また、負極板2においては、正極板3に比べて耐酸化性は要求されないため、負極格子21や負極接続部材9には、純Pbを用いてよい。

[0027] そして、負極格子21は、耳22を除く部分、すなわちエキスパンド網目25および枠骨23において、さらにSbを含む。負極格子の耳を除く部分が、Pbよりも水素過電圧の低いSbを含むことにより、負極板の充電電位が上昇するため、負極板の充電受入性が大幅に改善される。本発明の鉛蓄電池は、負極格子の耳を除く部分にのみSb

を含む構成である。

[0028] 特に、負極板において、負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.0002質量部以上であると寿命特性が改善され、さらに0.0004質量部以上であると寿命特性は大幅に向上する。一方、負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.006質量部を超えると、負極格子の耳の腐食が徐々に進行する。このため、負極格子中のSb含有量は、負極活物質100質量部あたり0.0002～0.006質量部であるのが好ましい。さらに好ましくは、負極格子中のSbの含有量は、負極活物質100質量部あたり0.0004～0.006質量部である。

[0029] 耳を除く部分においてSbを含む負極格子は、耳を含む負極格子全体が、上記の正極格子と同様のSbを含まないPb合金、すなわちCaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなる母材層で構成され、母材層の耳部を除く表面の少なくとも一部にSbを含む鉛合金層が形成されているのが好ましい。

[0030] Pb—Ca合金中にSbを添加すると、合金中にCaとSbの金属間化合物が生成する場合がある。この合金を負極格子に用いて、CaとSbの金属間化合物が硫酸と接触すると、負極格子が腐食しやすくなる。したがって、負極格子にPb—Ca合金を用いる場合は、上記のように母材層にPb—Ca合金を用い、鉛合金層にPb—Sb合金を用いることにより、CaとSbの金属間化合物の生成を防ぐことができる。

[0031] 上記の母材層および鉛合金層からなる負極格子は、例えば以下の方法により作製することができる。

CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなる母材シートとともにSbを含む鉛合金箔を一対の圧延ローラー間に供給して圧延し、鉛合金箔を母材シート上に圧着させることにより、母材層と鉛合金層からなる複合シートを得る。このとき、母材シートにおける後述するエキスパンド加工によりエキスパンド網目および枠骨を形成する部分(耳を形成する部分以外)に鉛合金箔を圧着させる。次に、この複合シートをエキスパンド加工することにより負極格子(エキスパンド格子)を得る。複合シートにおける母材層の好ましい厚さは0.5～1.3mmであり、鉛合金層の好ましい厚さは0.1～20 $\mu$ mである。

[0032] 複合シートを得る他の方法としては、母材シートの表面にSbを含む鉛合金を溶射

する方法が挙げられる。

負極格子には、上記のエキスパンド格子以外に、鋳造格子を用いてもよい。鋳造格子は、上記の複合シートをパンチング加工することにより得られる。

[0033] 上記の鉛合金箔と母材シートとを圧着させて一体化させる方法は、鉛合金箔中のSbと母材シート中のCaとが溶融・混合しないため、腐食の要因となるSbとCaとの金属間化合物の生成を抑制することができる点で、極めて好ましい。また、溶射による鉛合金層の形成方法と比較して、製造工程の大幅な変更を要さず、比較的簡便に実施可能である点でも好ましい。

Sbを含む鉛合金箔は、さらにSnを含むのが好ましい。機械的強度が向上し、製造工程における鉛合金箔の切断を防止することができる。鉛合金箔の張力が向上するため、圧着時の鉛合金箔の母材シート上での蛇行を抑制し、寸法精度を確保することができる。

[0034] 上記のSbを含む鉛合金層は、負極板の重力方向の下部の領域、すなわち負極格子のエキスパンド網目を構成する領域の下部において形成されるのが好ましい。SOCが低い領域で充放電を繰り返すと、電解液の硫酸濃度が重力方向の下部において高くなり、重力方向の上部において低くなる成層化現象が発生する。そして、硫酸濃度が高い正極板および負極板の下部において、硫酸鉛が蓄積しやすくなり、寿命特性の低下をもたらす。このような硫酸鉛の蓄積は、特に負極板において顕著にみられる。

これに対しては、上述したように、負極板の下部の領域において負極格子がSbを含む鉛合金層を有することにより、極板下部での水素ガスの発生が顕著になる。この水素ガスの発生により電解液が攪拌されるため、成層化現象の発生が抑制され、寿命特性が改善される。

[0035] 負極格子の耳を除く部分がSbを含む構成以外に、負極活性物質層がSbを含む構成としても、Sbによる効果は得られる。しかし、負極格子の耳を除く部分にSbを含ませる本発明の構成の方が、以下の点で有効である。

Sbを含む負極活性物質層は、負極ペーストの練合時にSbまたは硫酸アンチモン等を添加することにより得られる。鉛蓄電池の製造では、1台の練合機で多品種の負極

ペーストを練合することが一般的である。そのような場合、練合機中に残留した負極ペースト中のSbが他品種のSbを含まない仕様の負極ペースト中に混入してしまう可能性がある。

[0036] また、鉛蓄電池の製造工程では、練合機を洗浄した水、および負極格子への負極ペーストの充填工程において発生した屑ペーストを回収し、水分量を調整してこれらを負極ペーストとして再利用することが一般的に行われている。したがって、Sbを含む負極ペーストおよびSbを含まない負極ペーストを作製する場合、Sbを含む屑ペーストと、Sbを含まない屑ペーストとを分けて回収し、再利用する必要がある。このため、設備や工程管理が複雑となる。これに対して、負極格子のみがSbを含む本発明の構成では、上記のような問題が発生しないため、設備コストや工程管理の面でより好ましい。

[0037] ここで、正極板3の正面図を図3に示す。

正極板3は、耳32を有する正極格子31、および正極格子31に保持された正極活物質層34からなる。正極活物質層34は主に正極活物質( $PbO_2$ )からなり、正極活物質層34中には正極活物質以外に、例えば、カーボン等の導電剤や結着剤などが少量含まれていてもよい。正極格子31は、正極活物質層34を保持するエキスパンド網目35、エキスパンド網目35の上端部に設けられた枠骨33、および枠骨33に連接された耳32からなるエキスパンド格子である。

[0038] 正極格子31および正極接続部材10は、CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなる。

Pb合金としては、耐食性および機械的強度の観点から、0.05～3.0質量%のSnを含むPb-Sn合金、0.01～0.10質量%のCaを含むPb-Ca合金、またはCaおよびSnを含むPb-Ca-Sn合金を用いることができる。

なお、正極格子および正極接続部材に用いられるCaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金は、実質上Sbを含まない。ただし、鉛合金中に、減液量および自己放電量の増大による電池性能への悪影響がない程度のSbを不純物として0.001～0.002質量%程度含んでいてもよい。

[0039] また、正極格子の耐食性を改善するために、正極格子体の鉛合金が0.01～0.0

8質量%のBaや0.001～0.05質量%のAgを含んでいてもよい。Caを含む鉛合金を用いる場合、溶融鉛合金からのCaの酸化消失を抑制するために0.001～0.05質量%程度のAlを添加してもよい。また、0.0005～0.005質量%程度のBiを不純物として含んでいてもよい。本発明の効果を損なうものでなく、許容しうるものである。

[0040] 正極板3および負極板2は次のような方法で得られる。

未化成の正極板は、例えば、正極格子に原料鉛粉(鉛と鉛酸化物との混合物)、硫酸、および水等を混合した正極ペーストを充填した後、熟成乾燥することにより得られる。

また、未化成の負極板は、例えば、負極格子に原料鉛粉(鉛と鉛酸化物)、硫酸、水、およびリグニンや硫酸バリウムなどの防縮剤を混合した負極ペーストを充填した後、熟成乾燥することにより得られる。リグニンには、例えば、天然リグニン(例えば、日本製紙ケミカル(株)製のバニレックスN)やビスフェノールスルホン酸系縮合物(例えば、日本製紙ケミカル(株)製のビスピーズP215)等の合成リグニンが用いられる。

そして、未化成の正極板および負極板を化成することにより、上記の正極板3および負極板2が得られる。化成は、未化成の正極板および負極板を用いて作製した鉛蓄電池の電槽内で行つてもよく、鉛蓄電池作製時の極板群を構成する前に行つてもよい。

[0041] セパレータ4はシリカ( $\text{SiO}_2$ )を含む。

本発明の鉛蓄電池では、上記のように過放電したり、SOCが低い領域で充放電を頻繁に繰り返すことが前提となっている。このような使用モードでは、Sbの添加を耳を除く負極格子のみに限定するだけでは、負極格子の耳の腐食を十分に抑制することができない。

[0042] これに対しては、セパレータ中にシリカを含ませることにより、上記の使用モードにおいて耳を除く負極格子からSbが溶出しても、セパレータ中に含有されるシリカがSbを吸着するため、負極格子の耳においてSbが析出して、負極格子の耳が腐食するのを抑制することができる。

このように、負極板中にSbを含むことにより充電受入性が改善され、かつセパレータ中にシリカを含むことにより負極格子の耳の腐食が抑制されるため、上記の使用モ

ードにおける鉛蓄電池の寿命特性が大幅に向向上する。

[0043] セパレータ4の好ましい第1の態様は、セパレータが、微多孔性の合成樹脂シートおよび前記合成樹脂シート中に分散したシリカ粒子からなり、当該セパレータ中のシリカ粒子の含有量が40～85質量%である。シリカ粒子を含む合成樹脂シートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が40質量%未満であると、負極格子の耳の腐食を抑制する効果が若干低下する。一方、シリカ粒子を含む合成樹脂シートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が85質量%を超えると、セパレータが脆くなり、容易に亀裂や穴あきが発生しやすくなり、電池の内部短絡を起こしやすくなる。

[0044] 寿命特性を改善する効果とともに負極格子の耳の腐食を抑制する効果が顕著に得られるため、シリカ粒子を含む合成樹脂シートからなるセパレータ中のシリカ含有量は、40～65質量%がより好ましい。

[0045] 合成樹脂としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンが挙げられる。イオン伝導性を向上させるために、合成樹脂にカーボンを含ませてもよい。

シリカ粒子には、表面にSbを吸着させやすくするために、例えば平均孔径が20  $\mu$  m以下の細孔を有する多孔質シリカを用いるのが好ましい。また、200m<sup>2</sup>/g程度の比表面積の大きな多孔質シリカを用いるのが好ましい。シリカ粒子の粒径は5～40  $\mu$  mであるのが好ましい。

[0046] 微多孔性の合成樹脂シートは、電解液が透過可能な、孔径が0.01～1  $\mu$  m程度の細孔を有する。孔径が1  $\mu$  mを超えると、活物質がセパレータを通過し易くなる。このようなセパレータは、例えば、合成樹脂からなる微多孔性シート作製時にシリカ粒子を添加することにより得られる。

[0047] セパレータ4の好ましい第2の態様は、セパレータが繊維マットおよび前記繊維マットに担持されたシリカ粒子からなり、当該セパレータ中のシリカ粒子の含有量が10～40質量%である。シリカ粒子を担持した繊維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が10質量%未満であると、負極格子の耳の腐食を抑制する効果が若干低下する。一方、シリカ粒子を担持した繊維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が40質量%を超えると、繊維同士の結合力が低下することによるセパレータ強度の低下および電池内部抵抗の増大による電池の放電電圧の低下が生じる。

[0048] 繊維には、繊維径が0.1～2  $\mu$  mであるガラス繊維、または繊維径が1～10  $\mu$  mであるポリプロピレン樹脂繊維等が用いられる。このようなセパレータは、例えば、繊維マットを作製する際の抄紙工程においてシリカ粒子を添加することにより得られる。

[0049] 各セルには電解液が含まれ、正極棚、負極棚、および極板群の全体が電解液に浸漬されている。負極板や負極棚は、大気と接触しないため、酸化されにくい。なお、本発明は、負極格子がPbよりも水素過電圧の低いSbを含むため、制御弁式鉛蓄電池には適用されない。本発明を制御弁式鉛蓄電池に適用すると、微量のガス発生により、電池内圧が増加し、制御弁が長時間開弁した状態となる。その結果、電池内に大気が流入し、負極板が酸化されて電池が劣化しやすくなる。

[0050] 正極格子31は、CaおよびSnの少なくとも1つを含む鉛合金からなる母材層、および前記母材層上の少なくとも一部に形成されたSnを含む鉛合金層からなるのが好ましい。この鉛合金層により、深い放電後または過放電後における正極板の充電受入性が改善され、寿命特性が向上する。また、正極活物質と正極格子との界面における不働態層の生成が抑制される。

[0051] 母材層がSnを含む場合は、鉛合金層中のSn含有量は母材層中のSn含有量よりも多いのが好ましい。例えば、母材層がSnを1.6質量%含む場合、鉛合金層は少なくとも1.6質量%を超えるSnを含むのが好ましく、さらに鉛合金層中のSn含有量は3.0～6.0質量%であるのがより好ましい。母材層中よりも鉛合金層中のほうがSn含有量が少ないと、正極格子と正極活物質との界面において母材層よりもSn含有量の少ない鉛合金層が存在することにより、上記のSnによる効果が小さくなる。

[0052] 母材層およびSnを含む鉛合金層からなる正極格子は、母材層およびSbを含む鉛合金層からなる負極格子を作製する場合と同様の方法により得られる。母材シートと、Snを含む鉛合金箔とを圧着させる場合、得られる複合シートにおける母材層の好ましい厚さは0.7～1.3mmであり、鉛合金層の好ましい厚さは1～20  $\mu$  mである。なお、Snを含む鉛合金層は、母材シート全体に鉛合金箔を圧着させて、耳の部分に形成してもよい。

[0053] セパレータ4は、開口部を上向きにして配された袋状のセパレータであり、開口部側に負極格子の耳22が位置するように、負極板2が収納されている。

袋状のセパレータは、例えば、ポリエチレンシートまたはガラス纖維マットを2つ折りにし、左右端縁部を熱溶着させて、上部のみを開口することにより得られる。

[0054] 負極板が袋状セパレータに収納されているため、耳を除く負極格子中のSbが電解液中に溶出しても、そのSbは袋状セパレータによりすみやかに、かつ確実に捕捉されるため、負極格子の耳でのSbの析出による負極格子の耳の腐食が抑制される。

また、セパレータ4は、酸化力の強いPbO<sub>2</sub>からなる正極活性物質と直接接触することによるセパレータの酸化劣化を抑制するため、正極板に対向する面において、複数の線状リブを上下方向に平行に設けるのが好ましい。線状リブには耐酸性を有する材料が用いられ、好ましくはセパレータと同じ材料が用いられる。

[0055] 上記では、袋状セパレータが負極板を収納する構成としたが、ポリエチレンシートまたはガラス纖維マットを2つ折り(U字状)にし、その間に負極板を挟み込む構成としてもよい。

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

### 実施例

[0056] 実施例1

#### (1) 袋状セパレータの作製

平均分子量8000000のポリエチレンに、シリカ粒子、鉱物油、およびカーボン粉末を加えて練合し、押し出し成形した後、ヘキサン等の溶媒で鉱物油を取り除くことにより、シリカ粒子を含む、孔径が1.0 μm以下の微孔を有する厚さ0.2mmのポリエチレンシートを得た。このポリエチレンシートを2つ折りにし、両側端縁部を熱溶着させて、上部のみが開口した袋状セパレータを作製した。

なお、シリカには、平均孔径が20 μm以下の細孔を有する多孔質の粒子(平均粒径: 20 μm)を用いた。

[0057] (2) 負極板の作製

原料鉛粉、水、希硫酸、ならびに防縮剤として天然リグニン(日本製紙ケミカル(株)製、バニレックスN)および硫酸バリウムを重量比100:15:3.5:2.5:2.5の割合で加えて混練することにより、負極ペーストを得た。

上記の負極ペーストを用いて、図2に示す負極板2を以下のように作製した。

## [0058] (A) Sb無添加の負極格子体の場合

鋳造法により得られたPb—0. 07質量%Ca—0. 25質量%Sn合金からなる母材シートを厚さ0. 7mmまで圧延し、この母材シート27に所定のスリットを形成した後、このスリットを展開してエキスパンド網目25(図4の(a))を形成し、エキスパンド格子体を得た(エキスパンド加工)。なお、母材シート27の中央部分は、後述する負極格子の耳22や枠骨26を形成する部分に用いられるため、エキスパンド加工しなかった。

## [0059] エキスパンド網目25に負極ペースト24aを充填し(図4の(b))、負極格子の耳22を有する極板形状に切断加工し(図4の(c))た。これを熟成、乾燥し、未化成の負極板2a(縦:115mm、横:137. 5mm)を得た。そして、後述する電槽内で化成することにより、負極格子21に負極活性物質層24が保持された負極板2を得た。

## [0060] (B) 耳を除く部分にSbを含む負極格子体の場合

負極格子作製時の圧延工程において、図5に示すように一対の圧延ローラー45間に、母材シート27とともに鉛合金箔27aを供給し、圧延ローラー45により母材シート27および鉛合金箔27aが同時に圧延された。これにより、母材シート27上に鉛合金箔27aが圧着され、厚さ0. 7mmの母材層の片面に鉛合金層を有する複合シートが得られた。鉛合金箔27aには、Pb—1. 0質量%Sb合金を用いた。

## [0061] なお、母材シート27に鉛合金箔27aを圧着させる部位は、後述するエキスパンド加工におけるエキスパンド網目および枠骨を形成する部分のみとし、図4に示す母材シート27における正極格子の耳22を形成する中央部分には鉛合金箔を圧着させなかった。

この複合シートにエキスパンド加工を施す以外は、上記と同様の方法により負極板2を得た。この負極板では、図6に示すように、断面が菱形のエキスパンド網目25は、Pb—0. 07質量%Ca—0. 25質量%Sn合金からなる母材層25b、および母材層25bの表面に形成されたPb—1. 0質量%Sbからなる鉛合金層25aからなる。

## [0062] (3) 正極板の作製

図3に示す正極板3を以下のように作製した。

原料鉛粉(鉛と鉛酸化物との混合物)と水と希硫酸とを重量比100:15:5の割合で混練することにより、正極ペーストを得た。

[0063] 一方、鋳造法により得られたPb—0. 07質量%Ca—1. 3質量%Sn合金からなる母材シートを厚さ1. 1mmまで圧延し、この母材シートを上記と同様の方法によりエキスパンド加工した。エキスパンド網目に正極ペーストを充填し、上記と同様の方法により未化成の正極板(縦:115mm、横:137. 5mm)を得た。そして、後述する電槽内で化成することにより、正極格子31に正極活物質層34が保持された正極板3を得た。

なお、正極格子、正極活物質、負極活物質、および負極格子に用いられる母材シート中のSbについて定量分析した結果、Sb濃度はいずれも検出限界(0. 0001質量%)未満であった。

[0064] (4)鉛蓄電池の作製

以下の方法により、図1に示す構造の鉛蓄電池1を作製した。図1は、鉛蓄電池の一部を切り欠いた斜視図である。

上記で得られた6枚の負極板2をそれぞれ袋状セパレータ4内に収納し、これらと上記で得られた5枚の正極板3とを交互に積層することにより、正極板3および負極板2を袋状セパレータ4を介して積層し、極板群11を得た。その後、同極性の格子耳22および32をそれぞれ集合溶接して、正極棚6および負極棚5を形成した。極板群11を、電槽12の隔壁13によって区画された6つのセル室14にそれぞれ1つずつ収納し、正極棚6に連設された正極接続体8を隣接する極板群の負極棚に連設された負極接続体と接続することにより、隣接する極板群を直列に接続した。なお、本実施例では、極板群間の接続は、隔壁13に設けられた透孔(図示せず)を介して行った。

[0065] 両端のセル室14に収納された極板群の一方の正極棚に正極柱を設け、他方の負極棚5に負極柱7を設けた。そして、電槽12の開口部に蓋15を装着するとともに、蓋15に設けられた正極端子16および負極端子17と、正極柱および負極柱7とを溶接した。その後、蓋15に設けられた注液口より、電解液として濃度が34質量%の硫酸を1セル当たり700ml注液し、電槽内で化成を行った。化成後、電池内部で発生したガスを電池外に排出するための排気口を有する排気栓18を注液口に装着し、JIS D5301に規定する55D23形(12V—48Ah)の鉛蓄電池(以下、電池と表す)を作製した。なお、化成後は、極板群11、正極棚6、および負極棚5の全体が電解液に

浸漬された状態であった。

[0066] 上記のセパレータ作製時において、シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなる袋状セパレータ中のシリカ含有量は0質量%、35質量%、40質量%、65質量%または85質量%とした。

上記の負極格子における複合シートの作製時において、負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり、0. 0002質量部、0. 0004質量部、0. 006質量部または0. 007質量部となるように、母材シートに圧着させる鉛合金箔の厚さを種々変更した。このとき、得られた複合シートにおける鉛合金層の厚さは、それぞれ0. 46  $\mu$  m、0. 92  $\mu$  m、13. 8  $\mu$  m、および16. 2  $\mu$  mであった。

[0067] 正極接続部材および負極接続部材には、Pb—2. 5質量%Sn合金またはPb—2. 5質量%Sb合金を用いた。なお、Pb—2. 5質量%Sn合金中のSbについて定量分析した結果、Sb含有量は検出限界(0. 0001質量%)未満であった。

[0068] そして、表1および2に示すように、シリカ粒子の含有量の異なる、シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータと、合金組成の異なる正負極接続部材と、Sb含有量の異なる負極格子を有する負極板とを種々に組み合わせて、電池A1～A5、B1～B5、C1～C5、D1～D5、E1～E5、F1～F5、G1～G5、H1～H5、I1～I5、およびJ1～J5を作製した。

[0069] 表1中の電池B2～B5、C2～C5、D2～D5、およびE2～E5が実施例であり、表1中のそれ以外の電池および表2中の電池は比較例である。表1中の電池は、正負極接続部材にPb—2. 5質量%Sn合金を用いた場合を示し、表2中の電池は、正負極接続部材にPb—2. 5質量%Sb合金を用いた場合を示す。

[0070] [表1]

電池番号	セパレータ中のシリカ含有量(質量%)	負極格子中のSb含有量(質量部)	負極格子の耳の腐食率(%)	寿命サイクル数
A 1	0	0(<0.0001)	2.0	21500
A 2	0	0.0002	80.2	22600
A 3	0	0.0004	80.6	23700
A 4	0	0.006	82.5	25100
A 5	0	0.007	81.2	27500
B 1	35	0(<0.0001)	2.1	20900
B 2	35	0.0002	2.5	38500
B 3	35	0.0004	2.9	67200
B 4	35	0.006	3.4	75200
B 5	35	0.007	8.6	65400
C 1	40	0(<0.0001)	2.1	26200
C 2	40	0.0002	2.3	44200
C 3	40	0.0004	2.8	104600
C 4	40	0.006	3.2	105200
C 5	40	0.007	7.6	79300
D 1	65	0(<0.0001)	2.0	26500
D 2	65	0.0002	2.2	44700
D 3	65	0.0004	2.4	109500
D 4	65	0.006	2.5	111200
D 5	65	0.007	8.2	103500
E 1	85	0(<0.0001)	1.9	22400
E 2	85	0.0002	2.0	46800
E 3	85	0.0004	2.2	101200
E 4	85	0.006	2.3	102900
E 5	85	0.007	8.1	95400

[0071] [表2]

電池番号	セバレータ中のシリカ含有量(質量%)	負極格子中のSb含有量(質量部)	負極格子の耳の腐食率(%)	寿命サイクル数
F 1	0	0(<0.0001)	84.1	22400
F 2	0	0.0002	84.5	22300
F 3	0	0.0004	85.8	21000
F 4	0	0.006	88.2	21200
F 5	0	0.007	87.2	20400
G 1	35	0(<0.0001)	81.3	23900
G 2	35	0.0002	82.3	21700
G 3	35	0.0004	82.7	21800
G 4	35	0.006	83.9	21500
G 5	35	0.007	87.3	21500
H 1	40	0(<0.0001)	78.0	24400
H 2	40	0.0002	78.5	24500
H 3	40	0.0004	79.1	25200
H 4	40	0.006	80.2	25000
H 5	40	0.007	80.9	25900
I 1	65	0(<0.0001)	79.3	26800
I 2	65	0.0002	80.2	25400
I 3	65	0.0004	81.8	25200
I 4	65	0.006	83.3	25000
I 5	65	0.007	85.1	26800
J 1	85	0(<0.0001)	75.9	25500
J 2	85	0.0002	76.5	27400
J 3	85	0.0004	81.3	25900
J 4	85	0.006	82.2	27000
J 5	85	0.007	82.6	28100

[0072] 正極格子、正極活物質層、および負極格子中のSb量について定量分析した結果、いずれもSb含有量は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

上記で得られた各電池について、以下に示す評価を行った。

[0073] (5)過放電後のサイクル寿命特性の評価

25°C 霧囲気下で、電池電圧が10.5Vとなるまで10Aの電流値で電池を放電した。その後、電池端子間に12W電球を接続した状態で48時間放置して電池を過放電させた。その後、電池を14.5Vの定電圧(最大電流25A)で8時間充電した。

[0074] 次に、過放電後の電池について以下の条件でサイクル寿命試験を行った。

サイクル寿命試験前に電池重量を測定した。25°C 霧囲気下、25Aの電流値で20

秒間放電し、ついで14Vの定電圧で40秒間充電(最大充電電流25A)する工程を7200回繰り返す充放電サイクルを行った。その後、再度電池重量を測定し、充放電サイクル前後における電池重量の減少量(WL)を求めた。そして、300Aの電流値で30秒間放電し、30秒目の放電電圧(以下、V30と表す)を求めた後、電池重量が減少した分量の水を電池に補充した。

[0075] 7200サイクル毎にV30を求め、V30が7.0Vまで低下した時点を寿命とした。通常、始動用鉛蓄電池では、25Aの電流値で4分間放電し、ついで定電圧(最大電流25A)で10分間充電する工程を繰り返す軽負荷寿命試験(JIS D5301に規定)が行われる。しかし、本サイクル寿命試験では、通常の軽負荷寿命試験よりもSOCが低い状態で充放電が頻繁に行われることを想定した試験条件とした。

[0076] 寿命サイクル数は以下の方法で求めた。n回目に計測したV30(充放電サイクル数は $7200 \times n$ )が、初めて7.0V以下となったとき、そのV30をVnとし、前回(n-1回目)のV30をVn-1とする。そして、縦軸をV30とし、横軸を充放電サイクル数としたグラフにおいて、座標(7200(n-1), Vn-1)と座標(7200n, Vn)間を直線で結び、この直線とV30=7.0との交点における横軸の値を寿命サイクル数とした。

[0077] (6)負極格子の耳の腐食率の測定

寿命試験が終了した電池を分解し、負極格子の耳の最薄部の厚さを測定することにより、負極格子の耳の腐食率を求めた。負極格子の耳の最薄部の厚さは、耳の幅方向の中央部を切断し、マイクロスコープを使用して最薄部の厚さを測定することにより求められた。そして、負極格子の耳の腐食率(%)は、寿命試験前の初期状態の負極格子の耳の厚さをT、寿命試験後の負極格子の耳の厚さをTEとし、 $(T - TE) / T \times 100$ の式より算出された。

上記の試験結果を表1および表2に示す。

[0078] 表2に示すように、正負極接続部材にPb-2.5質量%Sb合金を用いた場合は、いずれの電池でも、負極格子の耳の腐食率が高く、寿命サイクル数が20000~30000サイクルであった。これは、正負極接続部材に含まれるSbが電解液中に溶出し、この溶出したSbが負極格子の耳に析出したためであると考えられる。これらの電池を分解し、負極格子の耳についてSbの定量分析を行った結果、負極格子の耳中に0.

0.006質量%程度のSbの存在が確認された。

[0079] 表1に示すように、Pb—2.5質量%Sn合金からなる正負極接続部材、耳を除く部分にSbを含む負極格子、およびシリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータを用いた本発明の電池B2～B5、C2～C5、D2～D5、E2～E5では、比較例の電池A1～A5、B1、C1、D1、E1と比較して、負極格子の耳の腐食率が低下とともに、寿命サイクル寿命数が増大した。

[0080] サイクル寿命特性の向上は、負極格子の耳を除く部分がSbを含むことにより、負極板の充電受入性が向上したためであると考えられる。また、これらの電池を分解し、負極格子の耳のSbの定量分析を行った結果、負極格子の耳から検出限界値(0.001質量%)を超える量のSbは検出されなかった。

[0081] 負極格子の耳の腐食の抑制は、電解液中に溶出したSbイオンがセパレータ中に含まれるシリカに捕捉されることにより、Sbイオンの負極格子の耳近傍への拡散が抑制され、負極格子の耳へのSbの析出が抑制されたためであると考えられる。シリカ表面に吸着したSbイオンは、電池の充電時にセパレータに近接する負極活性物質の表面に析出することにより、負極板のSbを含むことによる充電受入性向上の効果が持続的に得られる。

[0082] シリカ粒子を含まないセパレータ、および耳を除く部分にSbを含む負極格子を用いた比較例の電池A2～A5では、負極格子の耳の腐食の進行により負極格子の耳の腐食率が著しく増大し、負極板の集電性が低下したため、寿命サイクル数が30000サイクル未満であった。これは、寿命試験前の過放電により耳を除く負極格子の表面に形成された鉛合金層より溶出したSbが負極格子の耳に析出し、充放電の繰り返しにともない、負極格子の耳に析出したSbにより負極格子の耳の腐食が進行したためと考えられる。

[0083] シリカ粒子を含むセパレータ、およびSbを含まない負極格子を用いた比較例の電池B1、C1、D1およびE1では、負極格子の耳の腐食はほとんど進行しなかったが、寿命特性が低下した。寿命試験終了後の電池を分解したところ、正極板および負極板では、放電により生成する硫酸鉛が蓄積していることがわかった。これにより、電池が寿命に至った原因が、充電受入性の低下であることが確かめられた。

[0084] 耳を除く負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.0002質量部以上のとき、寿命特性が向上したが、耳を除く負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.0004質量部以上で、寿命特性が大幅に向上した。しかし、耳を除く負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.007質量部では、負極格子の耳の腐食率が増大した。以上のことから、耳を除く負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.0004～0.006質量部であるのが好ましい。

[0085] シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が35質量%以上のとき、寿命特性が向上し、負極格子の耳の腐食が抑制された。特に、シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が40～85質量のとき、寿命特性の向上と負極格子の耳の腐食抑制の効果が顕著に得られた。シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が85質量%を超えると、上記の効果は得られたが、セパレータ強度が低下し、製造工程でのハンドリング性が悪くなつた。以上のことから、シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量は40～85質量%であるのが好ましい。

[0086] 実施例2

シリカ粒子を分散させた酸性水溶液中においてガラス纖維を抄紙することにより、シリカが担持された厚さ1.0mmのガラス纖維マットを得た。そして、このガラス纖維マットを2つ折りにし、左右端縁部を熱溶着させて上部のみが開口した袋状セパレータを作製した。このとき、シリカ粒子を担持したガラス纖維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量は、0質量%、5質量%、10質量%、40質量%および50質量%とした。なお、シリカ粒子には、実施例1と同じのものを用いた。

[0087] 表3および表4に示すように、シリカ粒子の含有量の異なる、シリカ粒子を担持したガラス纖維マットからなるセパレータと、Sb含有量の異なる負極活物質層と、合金組成の異なる正負極接続部材とを組み合わせて、実施例1と同様の方法により電池K1～K5、L1～L5、M1～M5、N1～N5、O1～O5、P1～P5、Q1～Q5、R1～R5、S1～S5、およびT1～T5を作製した。

なお、表3中の電池L2～L5、M2～M5、N2～N5、およびO2～O5が実施例であり、表3中のそれ以外の電池および表4中の電池は比較例である。なお、表3中の電池は、正負極接続部材にPb—2.5質量%Sn合金を用いた場合を示し、表4中の電池は、正負極接続部材にPb—2.5質量%Sb合金を用いた場合を示す。

[0088] [表3]

電池番号	セバレータ中のシリカ含有量(質量%)	負極格子中のSb含有量(質量部)	負極格子の耳の腐食率(%)	寿命サイクル数
K 1	0	0(<0.0001)	2.0	19500
K 2	0	0.0002	80.6	18700
K 3	0	0.0004	79.5	20800
K 4	0	0.006	80.2	21200
K 5	0	0.007	79.6	22400
L 1	5	0(<0.0001)	2.0	19600
L 2	5	0.0002	2.1	53200
L 3	5	0.0004	2.2	73800
L 4	5	0.006	2.8	83400
L 5	5	0.007	8.2	69800
M 1	10	0(<0.0001)	2.0	20200
M 2	10	0.0002	2.1	87800
M 3	10	0.0004	2.1	99200
M 4	10	0.006	2.2	108400
M 5	10	0.007	7.8	92400
N 1	40	0(<0.0001)	2.0	23200
N 2	40	0.0002	2.0	110800
N 3	40	0.0004	2.1	124500
N 4	40	0.006	2.5	126000
N 5	40	0.007	7.1	116200
O 1	50	0(<0.0001)	1.9	16500
O 2	50	0.0002	2.0	62900
O 3	50	0.0004	2.0	106300
O 4	50	0.006	2.1	105400
O 5	50	0.007	7.0	81600

[0089] [表4]

電池番号	セパレータ中のシリカ含有量(質量%)	負極格子中のSb含有量(質量部)	負極格子の耳の腐食率(%)	寿命サイクル数
P 1	0	0(<0.0001)	81.2	25100
P 2	0	0.0002	82.3	23500
P 3	0	0.0004	83.1	20100
P 4	0	0.006	84.2	21800
P 5	0	0.007	84.6	21300
Q 1	5	0(<0.0001)	77.6	22800
Q 2	5	0.0002	78.5	22200
Q 3	5	0.0004	78.6	20530
Q 4	5	0.006	79.2	21500
Q 5	5	0.007	81.5	21850
R 1	10	0(<0.0001)	78.2	23400
R 2	10	0.0002	82.1	24200
R 3	10	0.0004	83.4	25200
R 4	10	0.006	83.6	24700
R 5	10	0.007	84.0	24600
S 1	40	0(<0.0001)	81.2	25200
S 2	40	0.0002	82.1	25600
S 3	40	0.0004	82.5	25500
S 4	40	0.006	84.0	24600
S 5	40	0.007	80.5	26400
T 1	50	0(<0.0001)	82.2	27300
T 2	50	0.0002	83.8	27600
T 3	50	0.0004	85.0	27700
T 4	50	0.006	84.5	28000
T 5	50	0.007	83.5	27800

[0090] 各電池について、実施例1と同様の試験条件で、過放電後のサイクル寿命試験および負極格子の耳の腐食率を測定した。これらの試験結果を表3および表4に示す。

表4に示すように、正負極接合部材にPb-2.5質量%Sn合金を用いた場合は、いずれの電池も、負極格子の耳の腐食率が高く、寿命サイクル数は30000サイクル未満程度であり、負極格子の耳の腐食が進行した。これは実施例1と同様に、正負極接合部材に含まれるSnが電解液中に溶出し、溶出したSnが負極格子の耳に析出したためと考えられる。これらの電池を分解し、負極格子の耳のSnの定量分析を行った結果、負極格子の耳中に0.0005質量%程度のSnの存在が確認された。

[0091] 表3に示すように、Pb-2.5質量%Sn合金からなる正負極接合部材、耳を除く部

分でSbを含む負極格子、およびシリカ粒子を担持したガラス纖維からなるセパレータを用いた本発明の電池L2～L5、M2～M5、N2～N5、およびO2～O5は、比較例の電池K1～K5、L1、M1、N1、およびO1と比較して、負極格子の耳の腐食率が低下とともに、寿命サイクル数が増大した。これらの電池を分解し、負極格子の耳のSbの定量分析を行った結果、負極格子の耳から検出限界値(0.0001質量%)を超える量のSbは検出されなかった。

[0092] シリカ粒子を含まないセパレータ、および耳を除く部分でSbを含む負極格子を用いた比較例の電池K2～K5では、負極格子の耳の腐食の進行により負極格子の耳の腐食率が著しく増大し、負極板の集電性が低下したため、寿命サイクル数が30000サイクル未満であった。

シリカ粒子を含むセパレータ、およびSbを含まない負極格子を用いた比較例の電池L1、M1、N1およびO1では、負極格子の耳の腐食はほとんど進行しなかったが、充電受入性が低下したため、寿命特性が低下した。

[0093] シリカ粒子を担持したガラス纖維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量は5質量%以上のとき、寿命特性が向上し、負極格子の耳の腐食が抑制された。特に、シリカ粒子を担持したガラス纖維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が10～40質量%のとき、寿命特性の向上および負極格子の耳の腐食抑制の効果が顕著に得られた。シリカ粒子を担持したガラス纖維マットからなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量が50質量%の電池では、寿命サイクル数が若干減少した。以上のことから、シリカ粒子を担持したガラス纖維からなるセパレータ中のシリカ粒子の含有量は10～40質量%が好ましい。

[0094] 耳を除く負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.0002質量部以上のとき、寿命特性が向上した。特に、耳を除く負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.0004質量部以上のとき、寿命特性が大幅に向上した。しかし、耳を除く負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.007質量部のとき、負極格子の耳の腐食率が増大した。以上のことから、耳を除く負極格子中のSb含有量が、負極活物質100質量部あたり0.0004～0.006質量部であるのが好ましい。

[0095] 実施例1のシリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータを用いた本発明の電池に比べて、実施例2のシリカを担持させたガラス繊維マットからなるセパレータを用いた本発明の電池のほうが、シリカ粒子の量が少なくとも、負極格子の耳の腐食を抑制する効果が得られた。

これは、以下のように推察される。シリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータでは、ポリエチレンシート中にシリカ粒子が分散している。このため、シリカ粒子がポリエチレンで覆われている部分が多く、その部分ではSbイオンを吸着することはできない。これに対して、シリカ粒子を担持したガラス繊維マットからなるセパレータでは、繊維表面上にシリカ粒子が分散している。このため、シリカ粒子の表面の多くがSbイオンを吸着することが可能である。

[0096] 実施例3

実施例1の負極格子の場合と同様の方法により、正極格子作製時の圧延工程において、母材シート上に鉛合金箔を圧着して、厚さ1.1mmの母材層の片面に厚さ20 $\mu$ mの鉛合金層を有する複合シートを得た。鉛合金箔には、Pb-5.0質量%Sn合金を用いた。母材シートには、実施例1の正極格子と同じものを用いた。

[0097] なお、母材シートに鉛合金箔を圧着させる部位は、実施例1と同様に、後述するエキスパンド加工におけるエキスパンド網目および枠骨を形成する部分のみとし、母材シートにおける正極格子の耳を形成する中央部分には鉛合金箔を圧着させなかつた。

この複合シートにエキスパンド加工を施す以外は、実施例1と同様の方法により正極板を得た。この正極板では、図6に示す断面が菱形のエキスパンド網目25の母材層が、Pb-0.07質量%Ca-1.3質量%Sn合金からなり、鉛合金層25aがPb-5.0質量%Sn合金からなる。

[0098] 上記で得られた正極板を用いた以外は電池C3と同様の構成の電池C8を作製した。

袋状セパレータが負極板を収納する代わりに正極板を収納した以外は、電池C8と同様の構成の電池C7を作製した。

袋状セパレータが負極板を収納する代わりに正極板を収納した以外は、電池C3と

同様の構成の電池C6を作製した。

電池C3のシリカ粒子を含むポリエチレンシートからなるセパレータの代わりに電池M3のシリカ粒子を担持したガラス纖維マットからなるセパレータを用いた以外は、電池C6～C8と同様の構成の電池M6～M8をそれぞれ作製した。

これらの電池の試験結果を表5に示す。

[0099] [表5]

電池番号	シリカ含有セパレータ構成材料	正極板	正極格子のSnを含む鉛合金層	負極格子の耳の腐食率(%)	寿命サイクル数
C 6	ポリエチレン	正極板	無	4.1	99400
C 7	ポリエチレン	正極板	有	3.9	165000
C 3	ポリエチレン	負極板	無	2.8	104600
C 8	ポリエチレン	負極板	有	2.7	173000
M 6	ガラス纖維	正極板	無	3.8	93200
M 7	ガラス纖維	正極板	有	3.2	123600
M 3	ガラス纖維	負極板	無	2.1	99200
M 8	ガラス纖維	負極板	有	2.0	145200

[0100] 正極格子の表面の一部にSnを含む鉛合金層を有する場合には、正極格子と活物質との界面における不動態層の形成が抑制され、正極板の充電受入性が改善され、寿命サイクル数が増大した。

また、袋状セパレータが正極板を収納するよりも負極板を収納したほうが、Sbの拡散が抑制されるため、負極格子の耳へのSbの析出による負極格子の耳の腐食率が低かった。

[0101] 実施例4

負極板の上部(図2中の幅W<sub>1</sub>)、中央部(図2中の幅W<sub>2</sub>)、および下部(図2中の幅W<sub>3</sub>)の領域において負極格子がSbを含む鉛合金層を有するように、母材シートに鉛合金箔を圧着させた。幅W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>、およびW<sub>3</sub>の寸法は等しく、耳を除く負極板の高さ寸法の1/3とした。

上記以外は実施例1と同様の方法により複合シートを作製した。これらの複合シートを負極格子の材料に用いて、電池C3と同様の構成の電池C9～11をそれぞれ作製した。また、これらの複合シートを負極格子の材料に用いて、電池M3と同様の構成の電池M9～11をそれぞれ作製した。これらの電池の試験結果を表6に示す。

[0102] [表6]

電池番号	シリカ含有セパレータの構成材料	Sbを含む鉛合金層が形成されている負極板の領域	負極格子の耳の腐食率(%)	寿命サイクル数
C 3	ポリエチレン	耳を除く全体	2.8	104600
C 9	ポリエチレン	上部	2.7	124300
C 10	ポリエチレン	中部	2.3	141500
C 11	ポリエチレン	下部	1.9	167200
M 3	ガラス繊維	耳を除く全体	2.1	99200
M 9	ガラス繊維	上部	2.1	116100
M 10	ガラス繊維	中部	1.9	131100
M 11	ガラス繊維	下部	1.7	154400

[0103] 表6より、Sbを含む鉛合金層が形成される位置により、寿命特性が変わることがわかった。負極板の下部の領域において負極格子がSbを含む鉛合金層を有する場合は、耳を除く負極板全体の領域において負極格子がSbを含む鉛合金層を有する場合と同様の寿命特性が得られた。負極板の下部の領域において負極格子がSbを含む鉛合金層を有する場合は、Sbの存在により、極板下部において水素ガスの発生が顕著になり、発生した水素ガスにより電解液が攪拌され、電解液の成層化現象による寿命特性の低下を抑制することができる。また、負極板の下部の領域においてのみSbを含む鉛合金層を有していればよいため、材料費を削減でき、電池の製造コストを低減することができる。

### 産業上の利用可能性

[0104] 本発明の鉛蓄電池は、SOCが低い領域で充放電を繰り返す使用モードにおいて、優れた寿命特性を有するため、アイドルストップシステムを搭載した車両等に好適に用いられる。

## 請求の範囲

[1] 耳を有する負極格子に負極活物質層が保持された複数の負極板、耳を有する正極格子に正極活物質層が保持された複数の正極板、および前記正極板と負極板とを隔離する複数のセパレータからなる極板群と、  
前記極板群の各正極板の耳が接続された正極棚、および前記正極棚に設けられた正極柱または正極接続体からなる正極接続部材と、  
前記極板群の各負極板の耳が接続された負極棚、および前記負極棚に設けられた負極柱または負極接続体からなる負極接続部材とを具備する鉛蓄電池であって、  
前記正極格子、前記負極格子、前記正極接続部材、および前記負極接続部材はCaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなり、  
前記負極格子は前記耳を除く部分においてさらにSbを含み、  
前記セパレータはシリカを含むことを特徴とする鉛蓄電池。

[2] 前記セパレータは、微多孔性の合成樹脂シート、および前記合成樹脂シート中に分散したシリカ粒子からなり、前記セパレータは前記シリカ粒子を40～85質量%含む請求項1記載の鉛蓄電池。

[3] 前記セパレータは、纖維マット、および前記纖維マットに担持されたシリカ粒子からなり、前記セパレータは前記シリカ粒子を10～40質量%含む請求項1記載の鉛蓄電池。

[4] 前記負極板において、前記負極格子は前記Sbを負極活物質100重量部あたり0.0002～0.006質量部含む請求項1記載の鉛蓄電池。

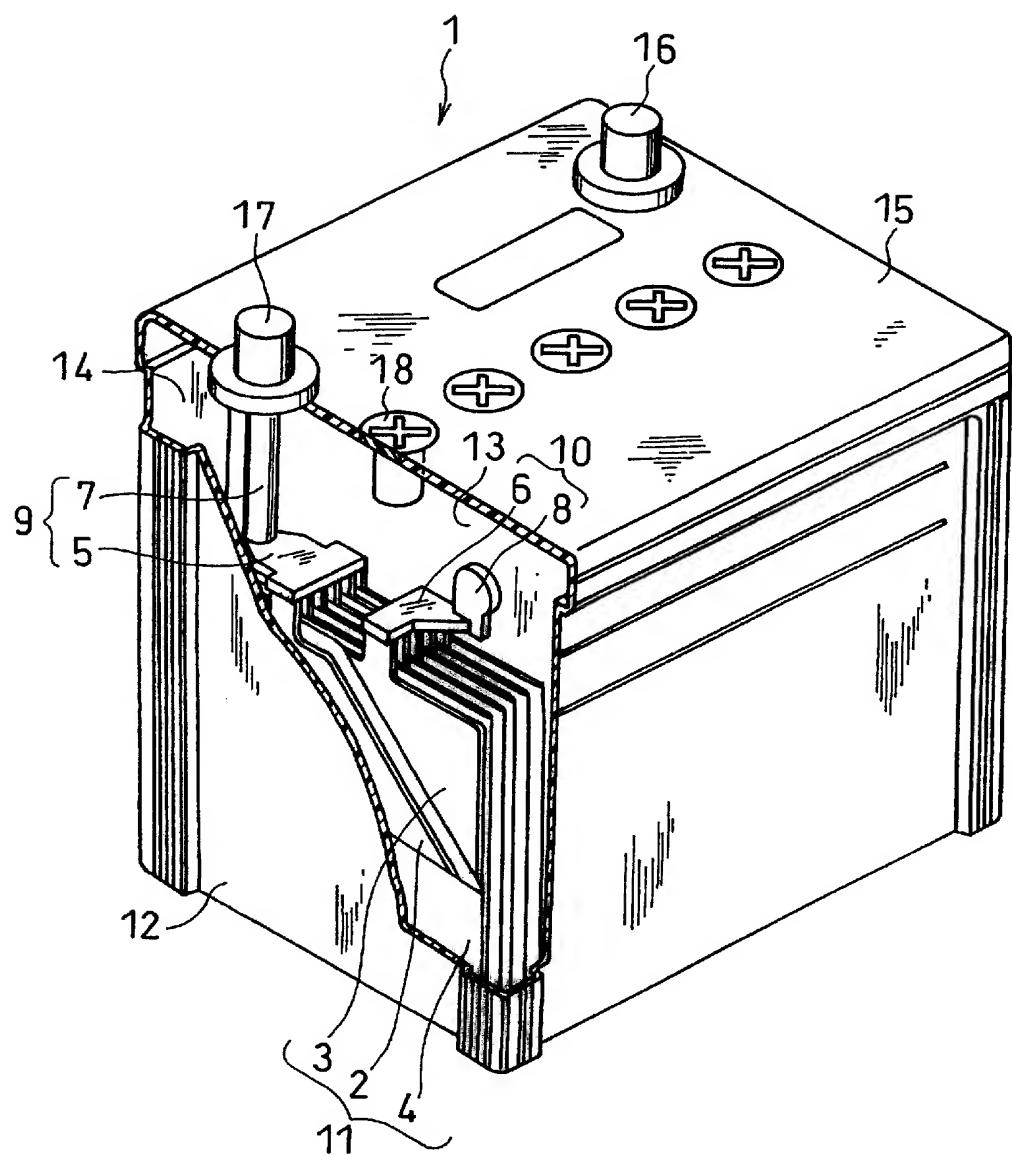
[5] 前記負極格子は、前記CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなる母材層、および前記母材層上の少なくとも一部に形成された前記Sbを含む鉛合金層からなる請求項1記載の鉛蓄電池。

[6] 前記鉛合金層は、前記負極板の下部の領域において形成されている請求項5記載の鉛蓄電池。

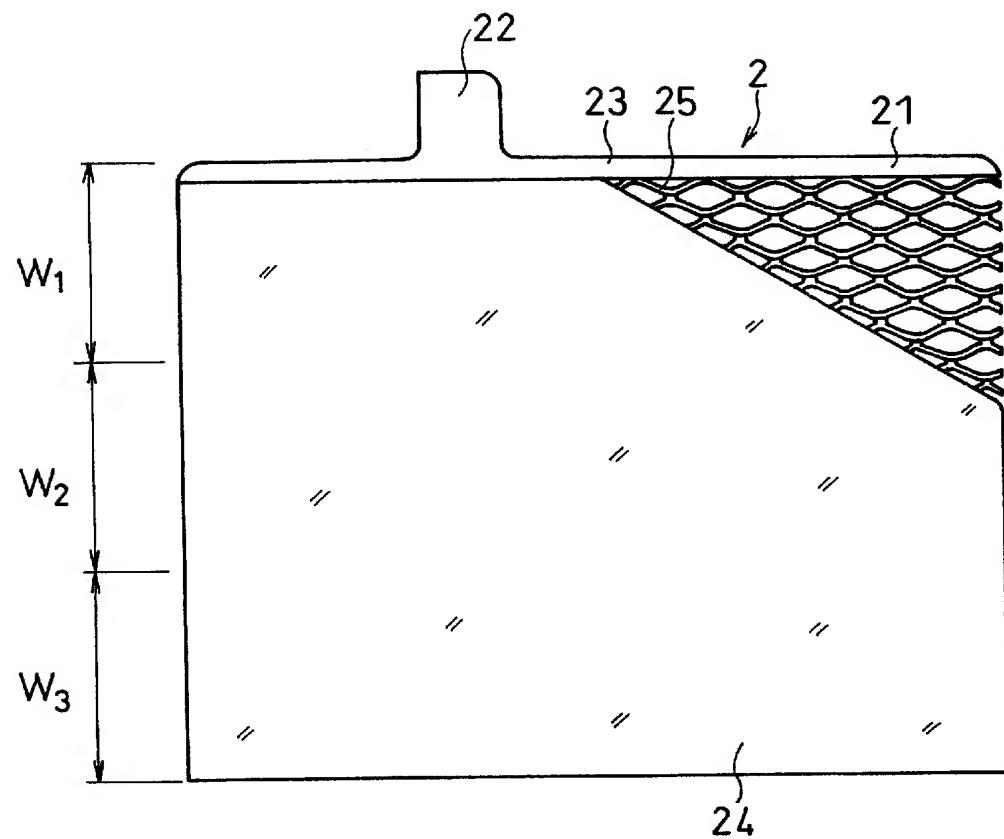
[7] 前記正極格子は、前記CaおよびSnの少なくとも1つを含むPb合金からなる母材層、および前記母材層上の少なくとも一部に形成されたSnを含む鉛合金層からなる請求項1記載の鉛蓄電池。

[8] 前記セパレータが袋状であり、前記負極板を収納している請求項1記載の鉛蓄電池。

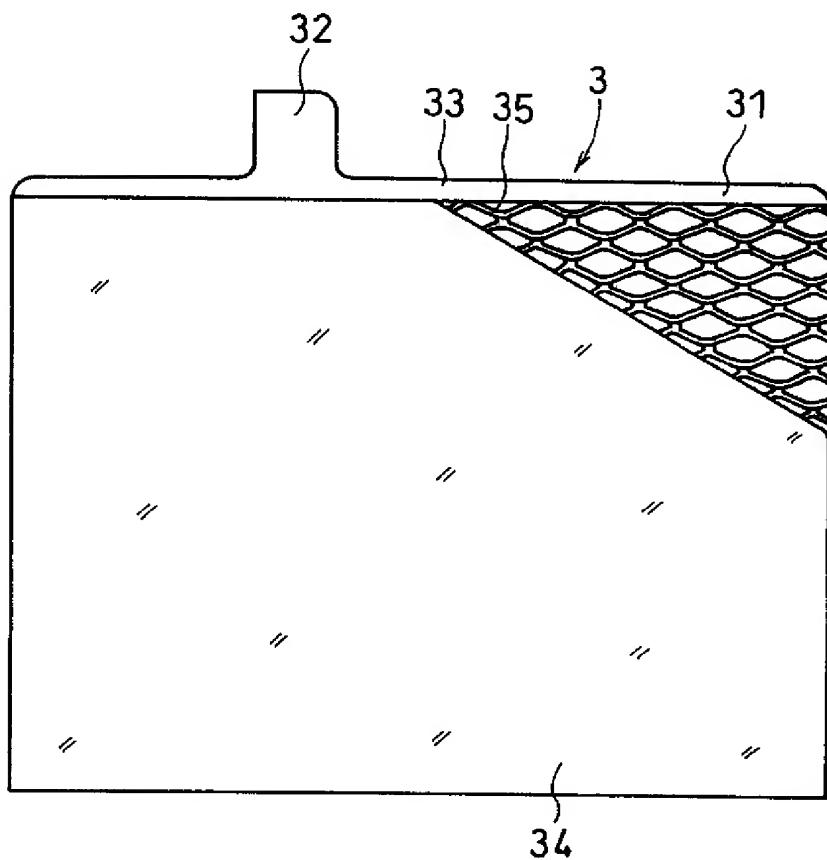
[図1]



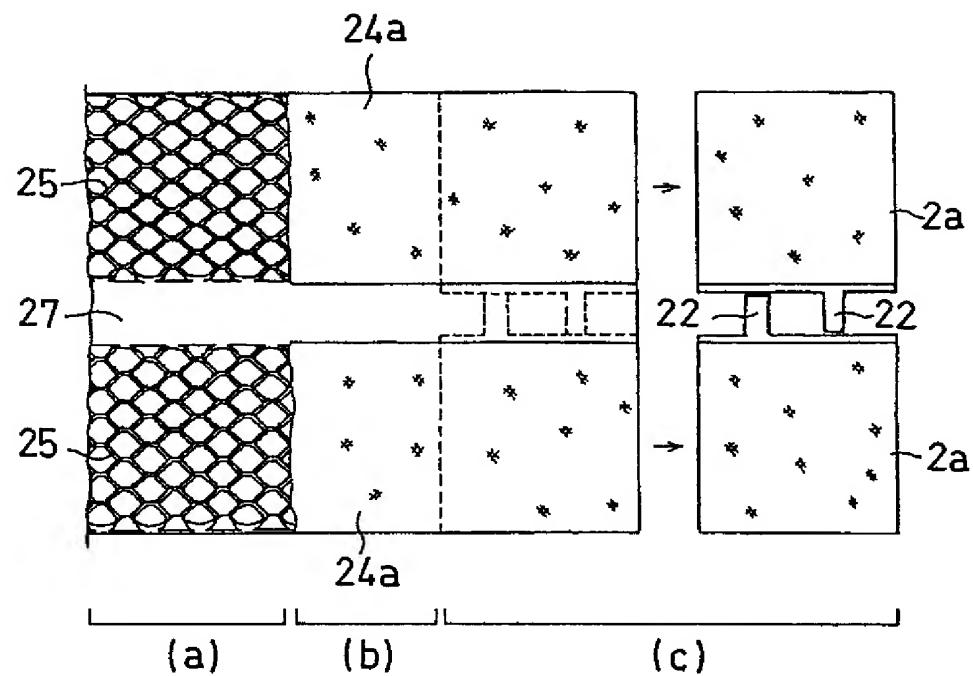
[図2]



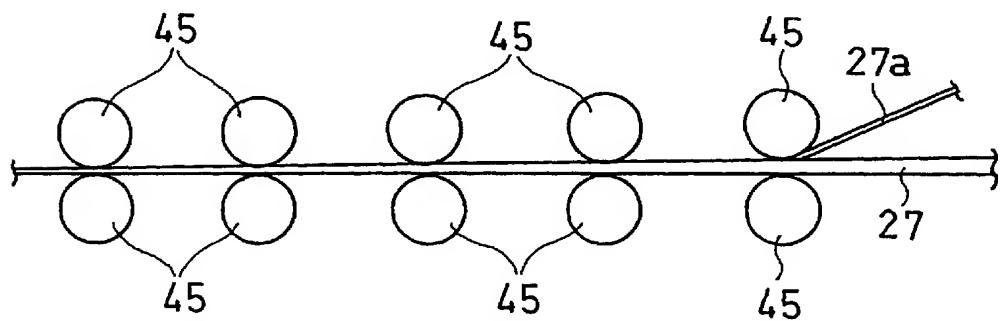
[図3]



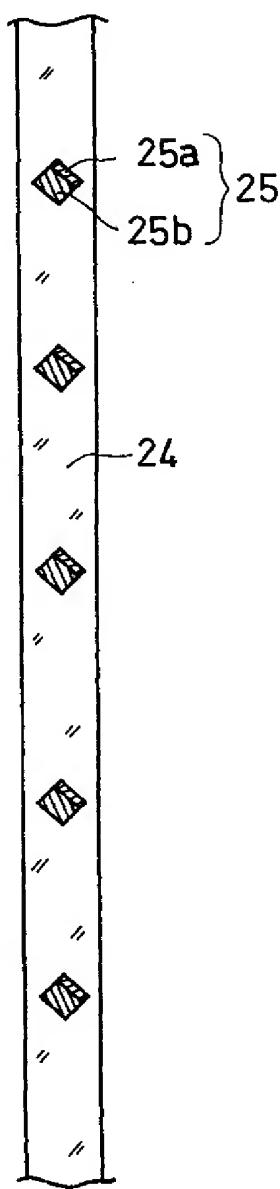
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006869

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/12, 2/16, 4/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/12, 2/16, 4/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-346888 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), (Family: none)	1-8
A	JP 2003-142147 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), (Family: none)	1-8
A	JP 2002-164080 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 June, 2002 (07.06.02), (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 July, 2005 (11.07.05)Date of mailing of the international search report  
26 July, 2005 (26.07.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-291527 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 October, 2001 (19.10.01), (Family: none)	1-8
A	JP 8-69811 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 March, 1996 (12.03.96), (Family: none)	1-8
A	JP 4-32165 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 04 February, 1992 (04.02.92), (Family: none)	1-8
A	JP 2-262258 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 October, 1990 (25.10.90), (Family: none)	1-8

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/12, 2/16, 4/74

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/12, 2/16, 4/74

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-346888 A (松下電器産業株式会社) 2003.12.05 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-142147 A (日本電池株式会社) 2003.05.16 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-164080 A (松下電器産業株式会社) 2002.06.07 (ファミリーなし)	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

11.07.2005

## 国際調査報告の発送日

26.7.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

4 X 8414

小川 進

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2001-291527 A (松下電器産業株式会社) 2001.10.19 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-69811 A (松下電器産業株式会社) 1996.03.12 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 4-32165 A (日本電池株式会社) 1992.02.04 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2-262258 A (松下電器産業株式会社) 1990.10.25 (ファミリーなし)	1-8

## 第IV欄 要約（第1ページの5の続き）

本発明は、耳を有する格子に活性質層が保持された複数の正負極板、前記正負極板を隔離する複数のセパレータからなる極板群と、各極板の耳が接続された極棚とその棚に設けられた極柱または極接続体からなる正負極接続部材とを具備する、鉛蓄電池に関する。

鉛蓄電池は、従来から、車両のエンジン始動用などに用いられており、近年、環境保全の観点から、車両の一時停車中にエンジンを停止するアイドルストップシステム等の搭載が検討されているところ、アイドルストップ時には鉛蓄電池は充電されないため、充電状態の低い領域で頻繁に充電と放電が繰り返されることとなるが、負極格子の耳が腐食してしまう等の問題があつた。

本発明は、上記鉛蓄電池を、正負極板と正負極接続部材はCa又はSnを含むPb合金からなり、耳を除く負極格子はさらにSbを含み、セパレータはシリカを含むものとすること等によって、上記問題の解決を図ったものである。